ÜBER

# CAROTIN UND HYDROCAROTIN

ZWEI DER WURZEL DER CULTIVIRTEN

## DAUCUS CAROTA

EIGENTHÜMLICHE ORGANISCHE KÖRPER.

---

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

**ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE**

IN GÖTTINGEN

VON

**AUGUST HUSEMANN**

AUS STOLZENAU.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

---

GÖTTINGEN.

DRUCK DER UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON E. A. HUTH.

1860.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0114

Vielleicht keine der exacten Wissenschaften hat in den letzten Jahrzehnden einen solchen Zuwachs von Thatsachen gewonnen und in Folge dessen so staunenswerthe Fortschritte auf der Bahn der Entwicklung gemacht, als diejenigen Zweige der Chemie, die unter dem Collectivnamen „organische Chemie“ zusammengefasst werden. Zwar war es nicht gerade die Bebauung des Gebietes der organischen Chemie, dem dieser Name im eigentlichen Sinne zukömmt, und das gewissermassen ein historisches Recht darauf hat, das Studium der Thier- und Pflanzenchemie, welches so fruchtbringend für die chemische Erkenntniss geworden ist. Es war die gründliche, mit den vielseitigsten Kräften angestrebte Erforschung der unter der Hand des Chemikers entstehenden, der künstlich darstellbaren Verbindungen des Kohlenstoffs — dieses bedingenden Bestandtheils alles Organischen — mit den übrigen Elementen, welches der theoretischen Speculation über das „Wie“ der Elementargruppirung der Körper so reichlichen Stoff lieferte. Es war vor Allem die genauere Untersuchung der physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen und die Feststellung des Zusammenhangs zwischen ihnen und der chemischen Zusammensetzung, welche die Gesammtchemie einer Stufe entgegenführte, wo sie anfängt der mathematischen Behandlung zugänglich zu werden und somit ein begründeteres Anrecht auf den Namen einer exacten Wissenschaft gewinnt.

Aber auch die Chemie der Thier- und Pflanzenkörper nahm wesentlich Theil an diesem Aufschwunge. Die erstere, als physiologische Chemie sich an die medicinischen

Wissenschaften anlehnend und von diesen in täglich wachsender Weise verwerthet, geht seit der richtigen Würdigung dieser Beziehungen, die sie in den Stand setzt, sowohl aus den Entdeckungen in der Physiologie als in der allgemeinen Chemie Nutzen zu ziehen, ohne Frage mit raschen Schritten einer bedeutenden Zukunft entgegen. Die Phytochemie, freilich noch immer ihrer Zwillingsschwester an Fülle des Materials überlegen, ist dennoch in geringerem Grade als jene mit Rücksicht auf die Erreichung ihres Endzwecks angebaut. Der Chemismus des Stoffwechsels in der Pflanze ist mehr noch als der in den thierischen Organismen uns eine terra incognita. Bevor die Pflanzenchemie aber diese ihre höchste Aufgabe zu lösen hoffen darf, hat sie noch eine Menge offner Fragen zu beantworten.

Die künstliche Erzeugung selbst des allereinfachsten der organisirten Bestandtheile des Pflanzen- und Thierleibes, der Zelle, wird stets ein frommer Wunsch bleiben; über den homunculus ist die Wissenschaft zur Tagesordnung übergegangen. Die Darstellung dagegen aller übrigen nicht organisirten organischen Bestandtheile der Organismen aus ihren Elementen ist eine Forderung, die die heutige Chemie nicht mehr zurückweist. Die Hoffnung auf ihre Lösung steht bereits über dem Niveau der Wahrscheinlichkeit, seitdem die künstliche Erzeugung der verschiedensten in den organischen Wesen angetroffenen Stoffe eine Thatsache geworden ist. Es ist möglich, dass diese Stoffe sämmtlich Producte der regressiven Stoffmetamorphose sind, dass in der That noch kein Fall bekannt ist, wo es gelang, ein Glied der progressiven Bildungsreihe aus den Elementen darzustellen. Wenn man trotzdem das einstige vollständige Gelingen dieses Problems nicht in Zweifel ziehen kann, so muss man doch andererseits zugeben, dass die Grundlage, auf der die physiologische Pflanzenchemie diesem Ziele entgegenstrebt, noch recht viele Lücken aufzuweisen hat. Selbst die allgemeiner verbreiteten Pflanzenbestandtheile, die Cellulose, das Amylum, die Zuckerarten und die sonstigen Kohlehydrate, die albuminösen Stoffe u. s. w. sind nichts

weniger als genügend in allen ihren Beziehungen erforscht. Was aber von ihnen gilt, kann in noch viel höherem Grade von den, den einzelnen Pflanzenindividuen oder einzelnen Gruppen von Individuen eigenthümlichen Stoffen gesagt werden. Manche darunter sind allerdings mit grosser Ausführlichkeit untersucht, namentlich viele der stickstoffhaltigen organischen Basen und der allgemeiner verbreiteten Pflanzensäuren. Neuere Arbeiten haben auch über die Natur mancher stickstofffreien sogenannten indifferenten Stoffe die interessantesten Aufschlüsse geliefert. Ein ganzes Heer dieser Art aber figurirt noch in den Lehrbüchern der organischen Chemie, von denen nicht einmal ihre Elementarzusammensetzung, geschweige denn ihr chemisches Verhalten bekannt ist.

Die Untersuchung dieser Körper hatte und hat noch immer ihre grossen Schwierigkeiten. Ist auch das gewöhnlichste Hinderniss, die Darstellung des Körpers in hinreichender Menge und von erforderlicher Reinheit überwunden, ist somit die Ermittelung der Elementarzusammensetzung ermöglicht, so beginnen jetzt Schwierigkeiten anderer Art sich der weiteren Forschung entgegenzustellen.

Die organische Chemie verdankt ihre rasche Entwicklung zum grossen Theile dem Umstande, dass es wohl keine andere Wissenschaft giebt, in der die Speculation in solcher Weise durch die ausgedehnteste Anwendbarkeit der Analogie unterstützt wird, wie hier. Die Bedeutung jedes neuen Gesichtspunktes, der irgend einem Körper abgewonnen wird, liegt weniger in der primären Entdeckung, als in der Anwendung auf eine Menge ähnlicher Körper, welcher derselbe fähig ist. Es ist der Mangel an Behandlungsmethoden für die sogenannten indifferenten Pflanzenstoffe, welche einem gründlichen Studium derselben bislang im Wege stand. Welche Tragweite ein neuer Gesichtspunkt auch hier haben kann und muss, lehrt ein Blick auf die Körper, welche jetzt unter dem Namen der Glykoside oder Sacharolyten zusammengestellt werden. Darum ist es eine, vor der Hand zwar noch wenig dankbare, aber desshalb nicht

weniger nothwendige Aufgabe, die Zahl der so gut wie nicht bekannten und nur benannten Pflanzenstoffe möglichst zu verringern. Können auch vorläufig die aus Untersuchungen dieser Art entspringenden Resultate in vielen Fällen unmittelbar nur ein geringeres Interesse in Anspruch nehmen, so lange nämlich, als sie nicht die Beziehungen des untersuchten Körpers zu anderen ähnlichen oder in demselben Organismus vorkommenden Stoffen erkennen lassen, oder eine neue Methode für die chemische Behandlung dieser Körper geliefert haben, so wird nichtsdestoweniger die Wissenschaft sie zu Protokoll nehmen; sie wird die Spreu nicht verwerfen wegen des Weizenkorns, das darunter versteckt sein könnte. Es könnte dieses Korn ein Baustein sein, dessen Bedeutung erst in die Augen tritt, wenn aus dem Chaos des Materials sich ein geordneter Bau zusammenfügt.

Den Inhalt der vorliegenden Abhandlung bilden die Ergebnisse, die mir die Untersuchung zweier der Daucus Carota eigenthümlichen Pflanzenstoffe lieferte. Ich will gleich hier bemerken, dass diese Untersuchung keinen Anspruch darauf macht, die sich bei dieser Gelegenheit aufdrängenden Fragen vollständig erschöpft zu haben. Ich betrachte sie lediglich als eine Vorarbeit, welche die Grundlage für ein umfassenderes Studium dieser Stoffe abgeben kann. Sobald die diesjährige Ernte mir neue Quantitäten des Materials zur Verfügung gestellt hat, werde ich sie in grösserem Maassstabe wieder aufnehmen.

Aufgefordert dazu durch Herrn Professor Boedeker, der den zweiten der hier in Betracht kommenden Körper schon vor einigen Jahren bei Gelegenheit der Darstellung des Carotins entdeckt hatte, diesen Gegenstand aber wegen der Geringfügigkeit der von ihm erhaltenen Substanz nicht weiter verfolgen konnte, begann ich die Arbeit trotz der vorauszusehenden Schwierigkeiten um so lieber, als ich vollständig von der Nothwendigkeit derartiger Untersuchungen überzeugt war.

Ich benutze diese Gelegenheit, um Herrn Professor Boedeker, meinem hochverehrten Lehrer, in dessen Laboratorium ich die nachstehenden Versuche ausführte, meinen wärmsten Dank auszusprechen für den freundlichen Beistand, den mir Derselbe jederzeit hat zu Theil werden lassen.

Die Analyse der Mohrrüben hat verschiedene Chemiker beschäftigt. Nach Bouillon und Lagrange *) enthält der succus Dauci flüssigen Zucker, sauren äpfelsauren Kalk, Stärkemehl, gelbe ölige Materie, und die Samen der Mohrrübe ätherisches Oel.

Vauquelin **) führt als organische Bestandtheile der frischen Mohrrübe auf: Pectinsäure, Schleimzucker, Mannazucker, Stärke, Eiweiss, Aepfelsäure, harzigen Farbstoff und stickstoffhaltige Substanz. —

Wackenroder ***) war der Erste, welcher im Jahre 1832 den rothen Farbstoff der Wurzel der cultivirten Daucus Carota als eigenthümlichen Körper aufstellte und Carotin benannte. Er erhielt das Carotin durch Ausziehen mit Aether, entweder der mit kaltem Wasser ausgewaschenen, zerriebenen und getrockneten Wurzeln, oder des durch Erhitzen des ausgepressten Saftes sich bildenden Coagulums. Den beim Verdunsten der ätherischen Lösung zurückbleibenden goldgelben, salbenartigen Rückstand schüttelte er zur Entfernung des beigemengten fetten Oeles wiederholt mit Ammoniak, löste wieder in Aether und setzte der äthe-

---

*) Journ. de Pharmac. V. 530. — Brandes Archiv des Apothekervereins T. XX. 118.

**) Annales de Chimie et de Phys. XL. 46. — Brandes Archiv T. XXIV. 14.

***) Geigers Magazin XXXIII. 144. — Im Auszuge: Berzelius Jahresbericht XII. Jahrg. S. 277.

rischen Lösung zur Verlangsamung der Verdunstung Alkohol zu.

Wackenroder erhielt auf diese Weise kleine, rubinrothe, geschoben vierseitige Täfelchen, eingelagert in Fett, die, nachdem sie durch Löschpapier möglichst vom anhängenden Fette befreit waren, weder Geruch noch Geschmack besassen, in der Wärme erweichten, ohne zu schmelzen, und sich in höherer Temperatur zersetzten. Er fand sie unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether nur in Folge des beigemengten Fettes löslich, unlöslich in Essigsäure und Alkalien, aber leicht löslich in fetten und ätherischen Oelen. Für sich unveränderlich soll es in seiner Auflösung in Fett durch Einwirkung von Luft und Sonnenlicht sehr rasch zerstört werden in dem Grade, als das Fett ranzig wird, und sollen alte Möhren aus diesem Grunde kein Carotin liefern.

Siebenzehn Jahre später beschäftigte sich Zeise mit dem Carotin *). Er schlug zur Darstellung desselben einen anderen als den von Wackenroder angegebenen Weg ein. Der ausgepresste Saft der Möhrenwurzeln wurde mit seinem 4—5fachen Volumen Wasser verdünnt, und alsdann die färbende Materie daraus durch Zusatz von ein wenig verdünnter Schwefelsäure präcipitirt. Der teigige Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit einer concentrirten Kalilösung gekocht, die das Oel verseift und einen Theil des Albumins, welches die Hauptmenge des Niederschlages ausmacht, in eine lösliche Form überführt, ohne auf das Carotin zu wirken. Nachdem die Seifenlösung vom Carotin abfiltrirt, und dies mit Wasser gewaschen war, wurde es in Wasser zertheilt, zur Entfernung eines noch beigemengten salzartigen Körpers mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, nochmals ausgewaschen und hierauf, anfangs mit schwachem, dann mit starkem Alkohol behandelt, um den Rest der fetten Materie wegzunehmen. Das so zurückblei-

*) Annal. der Chem. u. Pharmac. v. Wöhler und Liebig. LXII. 380.

bende, noch immer unreine Carotin wurde nun in Schwefelkohlenstoff gelöst, hierauf drei Viertel des letzteren abdestillirt, dem Reste absoluter Alkohol hinzugefügt, und diese Mischung zur Krystallisation hingestellt.

Zeise beschreibt das auf diesem Wege in kleinen deutlichen Krystallen erhaltene Carotin, welches er noch so lange mit absolutem Alkohol wusch, als dieser sich färbte, folgendermassen: Es hat viel Aehnlichkeit mit dem Zinnober oder frisch reducirtem Kupfer, besitzt einen sehr schwachen Geruch, ist schwerer als Wasser, in dem es völlig unlöslich ist. Es löst sich sehr wenig in Alkohol, Holzgeist, Aether und Aceton, schmilzt bei 168° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten eine spröde Masse liefert, die nun reichlich in Aether und Alkohol löslich ist, aus diesen Lösungen aber nur als amorpher Körper wieder gewonnen werden kann. Bei 287° verkohlt es, indem es einen öligen Körper liefert, begleitet von ein wenig Gas. Chlor wirkt im trocknen Zustande nicht darauf, aber gesättigtes Chlorwasser führt es in eine völlig farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche, in Schwefelkohlenstoff sehr lösliche Substanz über, die aus ihren Lösungen nur als harzige, brüchige Masse erhalten werden kann. Nach den Analysen von Zeise enthält das Carotin nur Kohlenstoff und Wasserstoff, und zwar in dem nämlichen Verhältniss wie das Terpenthinöl; die einfachste Formel für seine Zusammensetzung ist demnach $C^5H^4$.

---

Zur Darstellung des Carotins befolgte ich der Hauptsache nach die von Zeise angegebene Methode. Die Mohrrüben wurden möglichst fein zerrieben und ausgepresst, der Pressrückstand wiederholt mit Wasser angestossen und auf's Neue gepresst, und den vereinigten Pressflüssigkeiten etwas verdünnte Schwefelsäure und Gallustinctur zugesetzt. Die letztere befördert die Ausscheidung und auch wohl das Absetzen des Niederschlages, obgleich sich meistens das Coa-

gulum in zwei Hälften sondert, deren eine nach oben geht, während die andere sich sehr langsam zu Boden setzt. An ein Auswaschen desselben durch Decantiren ist daher nicht zu denken. Die zähe, teigige Beschaffenheit des Coagulums macht aber auch das vollständige Auswaschen auf dem Filtrum zu einer sehr langwierigen, ja fast unmöglichen Aufgabe. Den so auf Filtern gesammelten Niederschlag stellt man in Schalen an einen mässig warmen Ort. Hier sickert bald der grösste Theil der eingeschlossenen Flüssigkeit aus, sammelt sich unten in den Schalen an und kann leicht entfernt werden. Ich halte es für rathsam, das Austrocknen des Niederschlages nicht weiter fortzusetzen, als bis derselbe die Consistenz einer recht steifen Latwerge angenommen hat. Beim vollständigen Trocknen schrumpft er zu einer schwärzlichen, steinharten Masse zusammen, die sich sehr schwierig pulvern und noch schwieriger durch die anzuwendenden Lösungsmittel erschöpfen lässt. Steht eine Presse zu Gebote, so bringt man natürlich am zweckmässigsten den Niederschlag sammt Filtern hinein und presst die eingeschlossene Flüssigkeit ab.

Zeise unterwirft nun diese das Carotin enthaltende, der Hauptsache nach aus coagulirtem Pflanzeneiweiss bestehende Masse der doppelten Behandlung mit Kalilauge und verdünnter Schwefelsäure. Ich scheute mich, dies Verfahren nachzuahmen, fürchtend, statt der primär in den Möhren enthaltenen Stoffe, Spaltungsproducte derselben zu erhalten. In neuerer Zeit haben sich so manche der von den Pflanzenorganismen erzeugten Stoffe als Glykoside herausgestellt, deren Spaltung in den meisten Fällen gerade durch Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien bewirkt wird, dass man, glaube ich, nicht vorsichtig genug bei Anwendung dieser Agentien in der Pflanzenanalyse sein kann. Spätere Versuche belehrten mich freilich, dass das Carotin keine tiefeingreifende Zersetzung durch Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien erleidet; eine gewisse Veränderung desselben unter dem Einflusse der Alkalien scheint indess doch statt zu haben. Jedenfalls aber überzeugten mich Ver-

suche, die ich mit kleinen Proben anstellte, dass der Nutzen dieser Behandlung des rohen carotinhaltigen Coagulums mehr als zweifelhaft ist. Ausserdem ist die Filtration grösserer Quantitäten des mit Alkali gekochten Niederschlages eine Aufgabe, die selbst die Geduld eines Chemikers auf eine zu harte Probe stellt. Ich versuchte also das Carotin auf anderem Wege in reiner Gestalt zu erhalten.

Es wurde als erster Versuch ein Theil des trocknen Coagulums ohne vorhergehende andere Behandlung direct mit Schwefelkohlenstoff erschöpft, und die feurig dunkelrothe Lösung, nachdem sie durch Destillation auf ein geringes Volumen gebracht war, mit etwa der gleichen Menge absoluten Alkohols versetzt. Die Flüssigkeit in einem offnen Becherglase der Verdunstung überlassen, hinterliess eine butterartige, gelbrothe Masse, in welche kleine, dunkelrothe, quadratische Schuppen eingebettet waren.

Ehe ich die weiteren Versuche anführe, welche ich anstellte, um aus dieser Masse oder aus dem primären Niederschlage das Carotin in reinem Zustande zu gewinnen, muss ich hier eine, schon oben angedeutete Beobachtung anführen, die Professor Boedeker schon vor einigen Jahren gelegentlich der Darstellung des Carotins gemacht hatte. Als das einmal mit Schwefelkohlenstoff behandelte carotinhaltige Coagulum zufällig in flacher Lage offen an der Luft ausgebreitet wurde, bekleidete es sich nach einiger Zeit mit einer weissen Efflorescenz, die aus dünnen, weissen Lamellen bestand, welche einzeln die Grösse eines Viertel-Quadratzolls erreichten. Diese Schuppen waren sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. Professor Boedeker hatte somit die Existenz eines zweiten krystallisirbaren, aller Wahrscheinlichkeit nach eigenthümlichen Bestandtheils der Daucus Carota dargethan. Da die geringe Menge der erhaltenen Substanz damals eine weitere Verfolgung unmöglich machte, so hatte Derselbe die Güte, meine Aufmerksamkeit auf diesen Körper zu lenken und mir die Untersuchung desselben zu überlassen.

Es galt also ausser dem Carotin auch diesen weissen

Körper zu isoliren. Ein vorläufiger mit den weissen Schuppen, von denen sich eine Kleinigkeit noch im Besitz des Professor Boedeker befand, angestellter Versuch schien zwar ebenfalls darzuthun, dass weder Kalilauge, noch verdünnte Mineralsäuren einen verändernden Einfluss darauf ausüben; trotzdem war es jetzt doppelt angezeigt, ein Kochen des rohen Coagulums mit Alkalien und Säuren zu vermeiden.

Ich versuchte desshalb durch Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel auf die vorhin erwähnte, beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoff-Auszugs zurückgebliebene butterartige Masse eine Trennung und Reindarstellung der beiden Körper herbeizuführen. Sie löste sich vollständig in kochendem, absoluten Alkohol und schied sich aus dieser Lösung beim Verdunsten ganz in ihrer ersten Gestalt wieder aus. Schwächerer Alkohol und Holzgeist bewirkten in der Siedhitze zwar nur unvollständige Lösung und liessen eine dunkelrothe, fettige Masse ungelöst, während die eingedunstete alkoholische Flüssigkeit eine heller gefärbte Ausscheidung gab; aber es gelang mir nicht, weder aus dieser letzteren durch noch so oft wiederholtes Auflösen und Wiederausscheiden den weissen Körper in reinem Zustande zu erhalten, noch aus der in siedendem 80% Weingeist unlöslichen dunkelrothen Masse reines Carotin darzustellen. Benzin, Aether und Essigäther lösten die aus der Schwefelkohlenstoff-Lösung hinterbliebene Masse sehr viel leichter, die beiden ersteren mit Leichtigkeit schon in der Kälte. Ich konnte aber nur, und zwar durch sehr häufiges Auflösen und Eindunsten, mittelst der Essignaphta eine theilweise Isolirung des weissen Körpers in pulvriger Form erlangen.

Nachdem noch einige andere Lösungsmittel, als Chloroform und Aceton mit gleichem Mangel an Erfolg versucht waren, griff ich wieder zum Weingeist, mit der Abänderung, denselben nicht auf den eingedunsteten Schwefelkohlenstoff-Auszug, sondern auf das ursprüngliche carotinhaltige Coagulum wirken zu lassen. Dieser Weg, bei Versuchen in kleinem Maassstabe anfangs ebenfalls wenig versprechend,

führte mich zum Ziele, als ich bedeutendere Quantitäten, das aus 8 Himten Möhren erhaltene Coagulum, dieser Behandlung unterwarf. Dasselbe wurde im halbtrocknen Zustande 6—7mal hintereinander mit seinem 5—6fachen Volumen 80 p. c. Weingeists ausgekocht, dann gelinde getrocknet und nun mit Schwefelkohlenstoff übergossen zur Extrahirung des Carotins.

Die letzten alkoholischen Auszüge waren hellweingelb und blieben auch nach mehrtägigem Stehen klar. Die ersten Auszüge dagegen waren dunkelroth und setzten schon vor dem Erkalten beträchtliche Mengen eines braunrothen Schlammes ab. Nach 6—12stündiger Ruhe stand über dem Schlamme eine klare Flüssigkeit, die vorsichtig in andere Flaschen abgegossen wurde. Boden und Seitenwände dieser Flaschen hatten sich nach etwa 8 Tagen mit einer Menge vollkommen runder, weisser Körner bedeckt, und über denselben lagerte ein goldgelber Absatz, der aus zum Theil recht grossen, äusserst dünnen Krystallblättchen bestand. Die überstehenden Flüssigkeiten wurden abgegossen, die Ausscheidungen auf einem Filtrum gesammelt, etwas mit Alkohol abgespült und nun mit siedendem 80 p. c. Weingeist im Plantamourschen Trichter behandelt. Die blättrige Krystallisation löste sich ziemlich leicht und ging durch's Filtrum, während die Körner, durch theilweise Auflösung zwar etwas verkleinert, blendend weiss auf dem Filtrum blieben.

Die Körner wurden durch längeres Kochen mit Alkohol vollständig in Lösung gebracht, aus der sie beim Erkalten in farblosen, sternförmig gruppirten, seidenglänzenden Prismen auskrystallisirten. Dieselben zeigten sich wider Erwarten leicht löslich in Wasser. Da bei der Behandlung mit Wasser eine geringe Menge der blättrigen in Alkohol leicht löslichen Substanz zurückblieb, so wurde die ganze Menge in Wasser gelöst, filtrirt, eingedunstet und nochmals aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Die Krystalle schmolzen beim Erwärmen zu einer klaren Flüssigkeit, die wieder krystallinisch erstarrte, und gaben bei einer Temperatur, die

etwas über dem Schmelzpunkte lag, Wasser aus. Eine Schmelzpunkt-Bestimmung ergab denselben zu 166,5°. Es war N (T — t) 0,000154 = 160 . (164 — 62) . 0,000154. Nachdem noch festgestellt war, dass das nach dem Trocknen bei 100° bestimmte Gewicht der Substanz nicht abnahm, wenn auch das Trocknen bei einer ihrem Schmelzpunkte nahen Temperatur fortgesetzt wurde, unterwarf ich

0,210 Gr. der bei 110° getrockneten Substanz einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung. Sie lieferten 0,3030 Gr. $C^2O^4$ = 0,05555 C und 0,1449 Gr. $H^2O^2$ = 0,0161 H. Die gefundenen Zahlen passen für die Zusammensetzung des Mannits.

| Berechnet nach der Formel $C^{12}H^{14}O^{12}$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C72 | = 39,56 | 39,35 |
| H14 | = 7,69 | 7,67 |
| O96 | = 52,75 | — |
| 182 | 100,00 | |

Der Mannit wird schon von Vauquelin (l. c.) als Bestandtheil der Möhrenwurzel angegeben. Wackenroder bestreitet später diese Angabe und meint, dass der von Vauquelin gefundene Mannit ein während der Analyse gebildetes Product sei.

Die von mir verwandten Möhren wurden um Ostern in Arbeit genommen, waren also etwa ein halbes Jahr alt. Da der aus dem Möhrensafte durch Schwefelsäure gefällte Niederschlag nur unvollständig ausgewaschen werden konnte, so musste natürlich, wenn der Saft Mannit enthielt, davon im Coagulum etwas stecken bleiben. Der Möhrensaft war aber so frisch gefällt, und das Coagulum daraus so rasch getrocknet und mit Alkohol behandelt, dass ein Gährungsprocess, bei welchem sich Mannit aus dem Zucker hätte bilden können, keinenfalls eingetreten sein konnte. Die überjährigen Möhren enthalten also jedenfalls beträchtliche Mengen von Mannit. In frischen Möhren, die ich kürzlich einer Prüfung auf Mannit unterzog, konnte ich denselben nicht nachweisen.

Die in heissem Weingeist leichter lösliche, blättrige Krystallisation schied sich beim Erkalten heller, aber immer noch gelblich gefärbt wieder aus. Ein Versuch, die alkoholische Auflösung derselben durch Thierkohle zu entfärben, hatte nicht den gewünschten Erfolg. Durch häufig wiederholtes Auflösen in der eben genügenden Menge kochenden Weingeists, aus dem sie beim Erkalten fast vollständig wieder ausgeschieden wurde, erhielt ich sie mehr und mehr entfärbt und zuletzt von blendender Weisse. Vor dem letzten Umkrystallisiren kochte ich sie mit Wasser und wusch damit sorgfältig aus, um jede Spur etwa noch anhängenden Mannits zu entfernen.

Aus den alkoholischen Flüssigkeiten, aus denen die blättrige Substanz neben dem Mannit ursprünglich angeschossen war, wurden durch allmähliges Abdestilliren des Alkohols neue, aber sehr viel dunkler gefärbte Mengen dieses Körpers erhalten. Diese wurden, vereinigt mit dem braunen Schlamme, der sich noch vor dem Erkalten aus den ersten Auskochungen abgeschieden hatte, der nämlichen Behandlung unterworfen, die wegen der stärkeren Färbung natürlich viel länger fortgesetzt werden musste, und so ein weiteres Quantum der reinen Substanz gewonnen.

Als die Hauptmutterlauge durch immer weiteres Eindunsten zuletzt ein dicker Syrup geworden war und auch nach langem Stehen keine Ausscheidungen mehr gab, wurde sie mit Wasser zum Sieden erhitzt, um den Zucker, der in bedeutender Menge darin enthalten war, fortzunehmen, und die von Wasser ungelöste dunkelrothe, dicke, fettige Masse mit Wasser gewaschen. Sie zeigte sich wenig in gewöhnlichem, leichter in absolutem siedenden Alkohol löslich, wurde aber von Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzin schon in der Kälte mit dunkelrother Farbe gelöst. Kochende Kalilauge verseifte sie theilweise, aber ich konnte weder Carotin, noch von der weissen Substanz daraus erhalten. Offenbar war diese rothe fettige Masse eine Auflösung von Carotin, dessen Menge wegen seines bedeutenden Färbungsvermögens gar nicht erheblich zu sein brauchte, und von

der blättrigen Substanz in einem flüssigen fetten Oele. Von einer Untersuchung dieses fetten Körpers stand ich ab, da die geringe zu Gebote stehende Menge davon kein genaueres Studium möglich machte.

## Untersuchung der weissen, blättrig krystallisirenden Substanz.

Das Gewicht der auf eben beschriebene Weise erhaltenen Substanz betrug trotz der bedeutenden Quantität der verwandten Möhren nur etwa 2 Gramme.

Der Körper ist völlig geruch- und geschmacklos, besitzt einen starken Seidenglanz und besteht aus grossen, äusserst dünnen, weichen, biegsamen Blättchen, die sich beim Auspressen des anhängenden Alkohols zwischen Fliesspapier zu compacteren Massen auf einander lagern. Für eine mikroskopische Betrachtung sind die aus Alkohol erhaltenen Krystalle zu gross. Sehr geeignet für diesen Zweck ist die ätherische Lösung. Ein Uhrschälchen, auf das die ätherische Lösung gebracht wird, bekleidet sich mit schön ausgebildeten, gleichmässigen, flachen rhombischen Tafeln, die die grösste Aehnlichkeit mit einigen Formen der Hippursäure zeigen. Das specifische Gewicht des Körpers ist geringer als das des Wassers. Wasser benetzt ihn nicht, und er schwimmt wie ein Fett darauf. Er wird, leichter als durch Alkohol, von Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzin, ätherischen Oelen und Chloroform gelöst; auch fette Oele lösen ihn schon in der Kälte. Der Schmelzpunkt wurde zu 126°,8 gefunden. Es war N (T — t) 0,000154 = 150 (125 — 45) 0,000154. Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

1) 0,1512 Gr. Substanz gaben 0,456 Gr. $C_2O_4$ = 0,1243 Gr. C und 0,159 Gr. $H_2O_2$ = 0,0176 H
2) 0,2137 Gr. Substanz gaben 0,646 Gr. $C_2O_4$ = 0,1761 Gr. C und 0,22125 Gr. $H_2O_2$ = 0,02459 Gr. H.
3) 0,220 Gr. Substanz gaben 0,6645 Gr. $C_2O_4$ = 0,1812 Gr. C und 0,227 Gr. $H_2O_2$ = 0,0252 Gr. H.

Die Substanz, welche zur 2ten und 3ten Analyse gedient hatte, war nochmals umkrystallisirt, und ihr Schmelzpunkt zu 126°,5 gefunden worden.

Aus diesen Werthen berechnet sich als einfachster Ausdruck die Formel $C^{18}H^{15}O$, oder mit Berücksichtigung des Erfahrungsgesetzes der paaren Atomzahlen die Formel $C^{36}H^{30}O^{2}$

| Berechnet: | | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|---|
| | | I | II | III |
| C 216 = | 82,44 | 82,20 | 82,40 | 82,36 |
| H 30 = | 11,41 | 11,64 | 11,5 | 11,45 |
| O 16 = | 6,15 | — | — | — |
| 262 | 100,00 | | | |

Die bei 100° getrockneten Krystalle haben ihre Biegsamkeit verloren und sind hart und brüchig geworden. Wenige Grade über 100° färben sie sich gelblich und erweichen. Ihr Gewicht bleibt auch nach längerem Trocknen bei einer dem Schmelzpunkte nahen Temperatur unverändert, die Farbe geht aber in ein sattes Gelb über. Die geschmolzene Substanz erstarrt zu einer völlig amorphen, harzig-spröden Masse, deren Löslichkeit in Alkohol und Aether zwar ziemlich dieselbe geblieben ist, die in Benzin und namentlich in Schwefelkohlenstoff nun aber weit schwerer löslich ist, sich aus allen ihren Lösungen nur amorph ausscheidet und auf keine Weise wieder in den krystallisirbaren Zustand übergeführt werden kann. Das absolute Gewicht einer bestimmten Quantität der bei 100° getrockneten Substanz blieb vollständig unverändert, als sie mehrere Stunden lang ihrer Schmelztemperatur ausgesetzt wurde. Die unter III angeführte Analyse war mit geschmolzener Substanz angestellt. Der Körper erfährt also beim Schmelzen keine Veränderung des relativen Verhältnisses seiner Elementarbestandtheile. Anknüpfend an ähnliche, ebensowenig erklärte Erscheinungen verschiedener, sowohl der unorganischen, wie der organischen Chemie angehörender Kör-

per *), könnte man auch hier von zwei Modificationen sprechen, einer krystallisirbaren und einer unkrystallisirbaren.

Die gelbrothe Farbe des bei 126°,5 vollkommen flüssigen Körpers geht bei stärkerem Erhitzen im Röhrchen immer mehr aus dem Gelben in's Rothe über. War die Temperatur auf 220—250° gesteigert, so bildet der Körper nach dem Erkalten eine gelbrothe weiche Masse. Bei 280° beginnt die Verkohlung; es treten weisse, brenzlich riechende Dämpfe auf, und im oberen Theile des Röhrchens verdichten sich ölige farblose Tröpfchen.

Die alkoholische Lösung des Körpers wird weder durch Metallsalze, noch durch Gerbsäure gefällt oder gefärbt.

Kochende Aetzbaryt- und Aetznatronlösung sind ohne alle Wirkung darauf. Verdünnte Mineralsäuren, concentrirte Salzsäure und concentrirte Salpetersäure, ein Gemisch von Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, oder chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure, Bleihyperoxyd, rothes Blutlaugensalz und übermangansaures Kali in kalischer Lösung, und schweflige Säure in wässriger Lösung lassen ihn sämmtlich unverändert. Trocknes Salzsäuregas und trockne schweflige Säure hatten nach tagelangem Ueberleiten das Gewicht der Substanz nicht vermehrt und keine sichtbare Veränderung hervorgebracht. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium in verschiedener Weise angewandt zeigten sich wirkungslos.

Ammoniak in die weingeistige Lösung des Körpers geleitet ist ohne Einfluss darauf. Aus der mit weingeistigem Ammoniak und Schwefelkohlenstoff versetzten alkoholischen Lösung des Körpers scheiden sich nach einigem Stehen feine weisse Nadeln von trisulfocarbonsaurem Ammonium und hierauf lange gelbe Prismen von sulfocarbaminsaurem Ammonium aus, aber die überstehende Flüssigkeit liefert beim

*) Ich will als Beispiel aus der organischen Chemie nur an das Santonin erinnern, das nach dem Schmelzen ebenfalls seine Krystallisirbarkeit eingebüsst hat, ohne zu gleicher Zeit eine Aenderung in der Zusammensetzung zu erleiden.

Eindunsten nur die rhombischen dünnen Blättchen des angewandten Körpers, völlig schwefel- und stickstofffrei.

Mit Aetzkali geschmolzen verwandelt sich die weisse Substanz in einen in Wasser und gewöhnlichem Alkohol unlöslichen, in Aether schwer, in Benzin und Schwefelkohlenstoff leicht mit gelber Farbe löslichen, völlig amorphen, gelben Körper, der sich bei 80° dunkelroth färbt und erweicht und bei 120° eine dunkelrothe zähe Flüssigkeit bildet. Die quantitative Untersuchung desselben musste ich unterlassen, da das Quantum, welches mir von dem weissen Körper noch zu Gebote stand, als ich diesen Versuch anstellte, bereits zu unbedeutend geworden war.

Concentrirte Salpetersäure wirkt, wie ich schon erwähnte, nicht auf den Körper ein. Rauchende Salpetersäure dagegen löst ihn schon in der Kälte, ohne ihre Farbe zu ändern. Aus der Lösung fällt Wasser ein weisses Pulver, das in absolutem Alkohol, Aether und Benzin leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff dagegen schwer löslich ist und aus diesen Lösungen sich stets amorph abscheidet. Ganz das nämliche Product scheint auch ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und conc. Salpetersäure hervorzubringen, wenn man den weissen Körper damit erwärmt. Die Krystallblättchen laufen, ohne sich zu lösen, zu runden, auf der Flüssigkeit schwimmenden Tröpfchen zusammen, die amorph erstarren, aus ihrer alkoholischen Lösung durch Wasser als weisses Pulver gefällt werden und sich ganz wie der durch Einwirkung rauchender Salpetersäure resultirende Körper verhalten. In beiden Fällen war eine Nitroverbindung entstanden, wie das Verhalten der Producte beim Erhitzen deutlich zeigte. Die Bildung von Cyannatrium beim Erhitzen mit Natrium lieferte noch einen ferneren Beweis für den Stickstoffgehalt derselben. Die Ermittelung der Elementarzusammensetzung und das Studium ihres weiteren chemischen Verhaltens, namentlich gegen Schwefelammonium, muss ich aus den schon angeführten Gründen einer späteren Untersuchung vorbehalten.

Concentrirte Schwefelsäure färbt die weissen Blättchen

sogleich rubinroth. Allmählig nimmt die Schwefelsäure selbst eine hochrothe Färbung an, ohne jedoch in der Kälte, wenigstens nicht im Verlauf von einigen Tagen, völlige Auflösung herbeizuführen. Die Lösung erfolgt vollständig, wenn man gelinde erwärmt. Erhitzt man damit zum Sieden oder bewirkt man durch rasches Verdünnen mit Wasser starke Erhitzung, so tritt unter Entwicklung von schwefliger Säure mehr oder weniger vollständige Verkohlung ein. Fügt man aber mit der Vorsicht Wasser hinzu, dass jede erhebliche Erwärmung vermieden wird, so scheidet sich der weisse Körper unverändert, aber in der amorphen Modification wieder ab. Ich sage unverändert, ohne für diese Behauptung viel mehr anführen zu können als das ganz analoge Verhalten vieler anderen Pflanzenstoffe und die genaue Uebereinstimmung in allen Eigenschaften mit dem durch Schmelzen amorph gewordenen Körper. Ob dies eigenthümliche Verhalten der Schwefelsäure, das ganz besonders interessant bei dem später zu besprechenden Carotin auftritt, auf einer Wasserentziehung beruht, so dass im vorliegenden Falle es nicht der Körper $C^{36}H^{30}O^{2}$, sondern der Kohlenwasserstoff $C^{36}H^{28}$ ist, welcher gelöst wird und die rothe Färbung bedingt, lässt sich vermuthen, aber nicht entscheiden. Als weiterer Beleg dafür, dass die Elementarzusammensetzung des mit concentrirter Schwefelsäure behandelten Körpers dieselbe geblieben ist, mag noch erwähnt werden, dass ein gewogenes Quantum der Substanz, in der angeführten Art in Schwefelsäure gelöst, mit Wasser ausgefällt und bei 100° getrocknet, keine Gewichtsveränderung erfahren hatte. Hiernach ist es fast überflüssig, noch anzuführen, dass das Filtrat vom ausgeschiedenen Körper, nach dem Sättigen mit kohlensaurem Baryt und dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts, keinen Baryt enthielt, dass also keine gepaarte Schwefelsäure entstanden war.

Von grösserem Interesse, als es vor der Hand die Veränderungen in Anspruch nehmen können, die der weisse Körper durch die verschiedenen, eben angeführten chemischen Agentien erleidet, dürften die Producte sein, welche

durch Einwirkung der Salzbildner Chlor, Brom und Jod daraus hervorgehen.

0,1416 Gr. der weissen Substanz wurden in einem Porcellanschiffchen in pulverförmigem Zustande, wie man sie durch Ausfällen aus der alkoholischen Lösung mittelst Wasser erhalten konnte, drei Tage mit trocknem Chlorgas behandelt. Nachdem die Chloratmosphäre und die gebildete Salzsäure durch längeres Ueberleiten von trockner Luft möglichst fortgenommen waren, wurde mehrere Stunden lang bei 100° getrocknet, so lange, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand. Das Gewicht der Substanz betrug nun 0,220 Gr., die Gewichtszunahme also 0,0784 Gr. = 55,36 %.

Der Eintritt von 4 Aequival. Chlor in den Körper für 4 Aequival. Wasserstoff würde das Gewicht desselben um 52,67 % vermehren. Da das chlorirte Product auf keine Weise krystallisirt erhalten werden konnte, die angestellten Versuche aber gezeigt hatten, dass der Eintritt von Chlor seine Löslichkeit in gewöhnlichem kochenden Weingeist bedeutend vermindert hatte, so kochte ich dasselbe wiederholt damit, um etwa beigemengte unveränderte Substanz oder niedere Substitutionsproducte zu entfernen, löste darauf in Aetherweingeist und fällte die Lösung mit Wasser. Das so erhaltene weisse Pulver löste sich, ausser in Aether und absolutem Alkohol, leicht in Benzin und Schwefelkohlenstoff mit gelber Farbe. Alle diese Lösungsmittel hinterliessen dasselbe beim Verdunsten als bräunlichgelbe, spröde, völlig amorphe, harzartige Masse. Es färbt sich bei 80° dunkelroth und erweicht. Die Erweichung nimmt mit steigender Temperatur zu, aber erst bei 118° laufen die einzelnen Tröpfchen zu einer zähen, dunkelrothen Flüssigkeit zusammen, die nach dem Erkalten diese Farbe beibehält.

Es lieferten 0,198 Gr. dieser gechlorten Substanz nach dem Glühen mit Aetzkalk 0,282 Gr. Ag Cl = 0,06976 Gr. Cl = 35,23 % Cl. Die Formel $C^{36}H^{26}Cl^4O^2$ verlangt 35,5 % Cl.

Ein anderes Quantum des weissen Körpers wurde in Wasser suspendirt und darin anhaltend mit Chlor behandelt. Das entstehende Product verhielt sich in allen Stücken,

namentlich auch hinsichtlich seines Schmelzpunktes dem durch Einwirkung des trocknen Chlorgases erhaltenen Körper ähnlich.

0,1714 Gr. davon gaben 0,247 Gr. Ag Cl = 0,0661 Gr. Cl = 35,11% Cl.

Durch die Behandlung mit feuchtem Chlor war offenbar der nämliche Körper entstanden, den trocknes Chlorgas hervorbrachte. Die in beiden Fällen gefundenen Chlormengen stimmen sowohl untereinander, als mit den nach der Formel $C^{36} H^{26} Cl^5 O^2$ berechneten Werthen recht gut überein. Da ferner die Gewichtszunahme, welche der weisse Körper nach dem Ueberleiten von trocknem Chlor erfahren hatte, die dieser Formel entsprechende Gewichtszunahme nur um 2,6% übertrifft — eine Differenz, die ihre Erklärung einfach in der Schwierigkeit findet, die bei der Chlorirung gebildete Salzsäure durch Ueberleiten von Luft oder durch Trocknen bei 100° vollständig zu entfernen —, so war eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung des in Frage stehenden Productes nicht geradezu erforderlich. Ausserdem liess die geringe Menge der noch vorhandenen weissen Substanz die Unterlassung derselben geboten erscheinen.

Etwa 300 Milligramme des weissen Körpers wurden auf einem Uhrschälchen über ein offnes Gefäss mit Brom gesetzt und zugleich mit einer, concentrirte Schwefelsäure enthaltenden Glasschale unter eine luftdicht verschliessbare Glasglocke gebracht, die dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt wurde. Die Reaction der Bromdämpfe wurde schon nach kurzer Zeit deutlich sichtbar. Der Körper färbte sich gelb, hellbraun, braun, erweichte, wurde allmählig dickflüssig, blähte sich auf und stiess Dämpfe von Bromwasserstoff aus. Nach 24 Stunden, obgleich die Einwirkung sichtlich weit eher beendet war, wurde er unter der Glasglocke fortgenommen. Er bildete jetzt eine spröde, rothbraune, von unzähligen Blasenräumen durchzogene, fortwährend sauere Nebel ausstossende Masse, die selbst in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich, in kochendem Aether schwer, in Benzin und Schwefelkohlenstoff aber leicht löslich und durch-

aus unkrystallisirbar war. Um sie für die Analyse geeignet zu erhalten, fällte ich die ätherische Lösung mit 80 p. c. Weingeist und wiederholte dies Verfahren einige Male. Ich erhielt auf diese Weise ein hellgelbes Pulver, welches erst bei 162° sich dunkler färbt und erweicht, schon bei 170° sich schwärzt und in etwas höherer Temperatur vollständig verkohlt, ohne zu schmelzen.

1) 0,160 Gr. desselben gaben 0,1883 Gr. Ag Br = 0,0780 Gr. Br = 48,7 % Br.

2) 0,183 Gr. gaben 0,2055 Ag Br = 0,0874 Gr. Br = 47,7 % Br

Die für die zweite Analyse dienende Substanz war nochmals in Aether gelöst und mit Alkohol ausgefällt.

Die Formel $C^{36} H^{27} Br^3 O^2$ verlangt 48,09 % Brom.

Wird die hellgelbe Lösung dieses Bromsubstitutionsproductes in Aether oder Benzin mit alkoholischer Kalilösung erwärmt, so färbt sie sich roth und hinterlässt beim Verdunsten einen gelbrothen, nach dem Ausziehen mit Wasser bromfreien Körper, der sich mit dunkelrother Farbe in Schwefelkohlenstoff löst. Ich werde auf diesen Umstand bei der Besprechung des Carotins zurückkommen. Die quantitative Untersuchung dieses Körpers musste ich aus bekannten Gründen einer späteren Arbeit vorbehalten.

Dem Chlorsubstitutionsproducte konnte durch eine ähnliche Behandlung ebenfalls das Chlor entzogen werden; das entstehende Product löste sich aber nicht mit rother Farbe in Schwefelkohlenstoff.

Die Wirkung des Jods auf den weissen Körper ist eine weit weniger tiefgehende, als die des Broms und des Chlors. Genau in derselben Weise, wie es bei der Bromirung beschrieben wurde, setzte ich den weissen Körper dem Einflusse der Joddämpfe aus, mit der einzigen Abänderung, dass die Glasglocke in's directe Sonnenlicht gestellt wurde. Nach Verlauf einiger Tage, während welcher der Körper eine immer dunklere Farbe annahm, zeigte derselbe bei auffallendem Lichte ein rein schwarzes Ansehen. Die Gewichtszunahme von 111,2 Milligr. der Substanz betrug nach tagelangem Trocknen bei 100° 55,2 Milligr. = 49,6 %. Die For-

mel $C^{36}H^{29}JO^2$ verlangt eine Gewichtszunahme von 48,09 %. Zu einer Verbrennung mit Aetzkalk reichte die zur Verfügung stehende Substanz nicht hin. Der Körper ist schwerlöslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzin und Schwefelkohlenstoff. Er wird aus der ätherischen Lösung durch schwachen Weingeist als gelblich weisses Pulver gefällt. Schon bei 70° färbt er sich dunkelroth und erweicht, und etwas über 80° vereinigen sich die gebildeten Tröpfchen zu einer zähen Flüssigkeit. Von einer genauen Schmelzpunktsbestimmung kann bei allen diesen Körpern nicht die Rede sein.

Ich habe jetzt noch eine Erscheinung zu erwähnen, deren Analogon sich beim Carotin findet und bei diesem ein erhöhtes Interesse in Anspruch nehmen dürfte. Ich will mich daher hier darauf beschränken, einfach anzuführen, dass der weisse primäre Körper sowohl wie seine Substitutionsproducte, Hydrate zu bilden scheinen, die nur in niederer Temperatur bestehen können. Beim Filtriren ihrer Lösungen in wasserhaltigem Schwefelkohlenstoff entstehen auf den Filterrändern Efflorescenzen, Conglomerate von sehr feinen, concentrisch gruppirten, prismatischen Krystallbildungen, die bei jeder Berührung mit einem Gegenstande, der die gewöhnliche Zimmertemperatur besitzt, in Wasser und den betreffenden Körper zerfallen.

## Untersuchung des Carotins.

Das mit Alkohol ausgekochte rohe Möhrencoagulum wurde, wie schon oben angeführt, mit Schwefelkohlenstoff erschöpft. Es wurde zu diesem Ende in einem, mit einem Liebig'schen Kühlapparate verbundenen Kolben mit seinem vielfachen Volumen Schwefelkohlenstoff übergossen und mehrere Stunden im Wasserbade digerirt. Die prächtig dunkelroth gefärbte Carotinlösung wurde hierauf abgegossen, und der Schwefelkohlenstoff davon zum grössten Theile abdestillirt, um zu einer zweiten Extraction des Coagulums zu die-

nen. Nach 6—8maliger Repetition dieses Verfahrens nahm der Schwefelkohlenstoff in Berührung mit dem Coagulum nur noch eine gelbrothe Farbe an und hinterliess beim Verdunsten keine nennenswerthe Menge des Carotins mehr. Zweckmässiger wäre die Extraction mittelst Schwefelkohlenstoff wohl in einem Verdrängungsapparate ausgeführt.

Aus der concentrirten Lösung in Schwefelkohlenstoff kann das Carotin direct nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden. Die Löslichkeit des Carotins in dieser Flüssigkeit ist so gross, dass die Lösungen bis zur Syrupsconsistenz eingedunstet werden können, ohne dass Ausscheidung erfolgt. Nach vollständigem Eindunsten hinterbleibt, wenn das gelöste Carotin völlig rein war, eine dunkelrothe, krystallinische Masse. In solcher Reinheit wird es aber aus dem vorher mit Alkohol erschöpften Carotin-Coagulum noch nicht ausgezogen. Um aus dieser Lösung die möglichst grösste Menge von reinem Carotin zu erhalten, muss das Augenmerk auf Erzielung grosser Krystalle gerichtet sein. Der einzige Weg, der meiner Erfahrung nach hier mit Erfolg eingeschlagen werden kann, ist bereits von Zeise angegeben. Man setzt zu dem möglichst concentrirten, in dieser Concentration fast schwarzem Schwefelkohlenstoffauszuge etwa ein gleiches Volumen absoluten Alkohols. Gewöhnlicher 80 p. c. Weingeist mischt sich nicht damit und ist aus diesem Grunde durchaus unbrauchbar. Nach einigem Stehen beginnt im mittleren Theile der Flüssigkeit, an der Berührungsfläche der sich langsam theilweise wieder nach oben sondernden, gelbgefärbten alkoholischen Schicht und der darunter befindlichen dunkelrothen, schweren Carotinlösung die Krystallisation. Die ungefähr eine halbe bis dreiviertel Linien grossen, quadratischen Krystalle, deren Menge sich nun rasch vermehrt, erscheinen in der Flüssigkeit bei auffallendem Lichte prachtvoll goldgrün glänzend, ganz wie die Flügeldecken der Lytta vesicatoria. Setzt man der Schwefelkohlenstofflösung soviel absoluten Alkohol zu, dass das Gemisch nach dem Zusatze nicht mehr klar ist, oder war dieselbe zu concentrirt, so erhält man nur mikroskopi-

sche, sehr wenig gut ausgebildete, rubinrothe Krystalle, denen der schöne Goldglanz abgeht.

Die ausgeschiedenen, scheinbar vollständig reinen Krystalle bedürfen nun einer langen, sorgfältigen Behandlung mit heissem Weingeist, um in den Zustand völliger Reinheit übergeführt zu werden. Man findet nämlich unter dem Mikroskop, dass den Krystallen noch ein gelblicher, amorpher Körper anhängt. Sie wurden daher auf einem Filtrum im Plantamourschen Trichter so lange mit siedendem 80 p. c. und zuletzt absolutem Alkohol gewaschen, bis dieser nur schwach gelb gefärbt abtropfte und auf einem Uhrgläschen verdunstet unter dem Mikroskop keine Spur von kleinen, runden, gelblichen Tröpfchen zeigte, sondern nur sehr kleine, kreuzförmig gruppirte, anscheinend octaëdrische und den mikroskopischen Formen des Ammoniumplatinchlorids äusserst ähnliche Carotinkrystalle.

Das Carotin ist also auch im reinen Zustande in kochendem, absoluten Alkohol nicht völlig unlöslich, und zwar ist es um so löslicher, je weniger deutlich krystallisirt es ist. Der Verlust an Carotin bei diesem anhaltenden Waschen ist daher bei weitem beträchtlicher, wenn dasselbe nicht langsam auskrystallisirt, sondern durch einen Ueberschuss von Alkohol gleichsam gefällt war. Seine Löslichkeit ist selbst in gewöhnlichem Alkohol nicht unbedeutend, wenn ihm viel von der weissen blättrigen Substanz oder amorphes Carotin, von dem weiter unten die Rede sein wird, oder gar ein fetter Körper beigemengt ist.

Das so gereinigte Carotin hat im lufttrocknen Zustande eine rothbraune Farbe und zeigt den prächtigsten Sammetglanz. Durch Trocknen bei 100° geht das dunklere Braunroth in ein lebhaftes Roth über. Es hat nun die grösste Aehnlichkeit mit dem auf nassem Wege reducirten metallischen Kupfer. Es besteht aus lauter kupferrothen, theils etwas helleren, theils dunkleren, schimmernden, $^1/_2$—1 Linie grossen Blättchen, und besitzt in hohem Grade den Geruch der Florentinischen Veilchenwurzel, der besonders lebhaft beim Erwärmen hervortritt. Es ist, ausser in Schwe-

felkohlenstoff, leicht löslich in Benzin und ätherischen Oelen, wird auch von fetten Oelen schon in der Kälte langsam mit rother Farbe aufgenommen, löst sich aber schwer in Aether, Chloroform und absoluten Alkohol. Sein specifisches Gewicht ist wenig grösser als das des Wassers.

In der beschriebenen Gestalt ist das Carotin ohnstreitig einer der schönsten Körper, den die organische Chemie aufzuweisen hat. Leider ist dies schöne Aeussere sehr unbeständiger Art. Schon im zerstreuten Tageslichte wird die Farbe desselben immer heller und heller. Ich hatte gefunden, dass die Lösung des Carotins in Benzin ausserordentlich scharfe und zugleich für eine mikroskopische Besichtigung hinreichend kleine Krystalle liefert. Ein Uhrgläschen, auf dem etwas dieser Benzinlösung der freiwilligen Verdunstung überlassen war, hatte sich über und über mit kleinen dunkelrothen Punkten bedeckt, die sich unter dem Mikroskope als vollkommen scharf ausgebildete Würfel *) zu erkennen gaben. Das Uhrgläschen wurde mehrere Tage dem Sonnenlichte ausgesetzt. Die Würfel boten jetzt unter dem Mikroskope einen eigenthümlichen Anblick dar. Alle Würfel waren gleichmässig mit einem farblosen Rande umgeben; jeder von ihnen bestand aus zwei in einander geschachtelten regelmässigen Quadraten, von denen das äussere grössere farblos, das innere dunkelroth war. Diese inneren dunkelrothen Quadrate wurden nun täglich kleiner, und nach Verlauf von etwa 3 Wochen waren sämmtliche Würfel völlig farblos geworden.

Bei der vorigen Substanz war von zwei Modificationen derselben die Rede, die bei gleicher Zusammensetzung verschiedene physikalische Eigenschaften zeigen. Ich bin geneigt, für das Carotin ebenfalls wenigstens zwei solcher Zustände anzunehmen. Hier haben wir es nicht bloss mit einem Uebergehen aus dem krystallisirten in den amorphen Zustand zu thun, sondern auch das chemische Verhalten ist

---

*) Wackenroder und Zeise geben an, dass das Carotin in rhombischen Tafeln krystallisire.

ein anderes geworden. — Mit der Aenderung der Farbe muss wenigstens eine Aenderung der Elementargruppirung Hand in Hand gehen. Ich wage noch nicht zu entscheiden, ob die Ursache dieser Aenderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften bloss eine Umlagerung der Atome ist, oder ob die Veränderung Folge einer stattgehabten Zersetzung ist, bedingt etwa durch ein Zerfallen des Carotins in den zurückbleibenden farblosen Körper und einen flüchtigen Kohlenwasserstoff, oder beruhend auf einer Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft. Die geringe Menge des Carotins, über das ich verfügen konnte und dessen Gesammtgewicht, obgleich zur Darstellung eine verhältnissmässig bedeutende Quantität Möhren gedient hatte, nicht ganz $1^1/_2$ Gramme betrug, gestattete mir nicht, diese Frage durch eine quantitative Untersuchung zu erledigen. Ausserdem mussten hier, wo nur mit geringfügigen Quantitäten gearbeitet werden konnte, die aus einer Analyse zu folgernden Schlüsse höchst problematisch bleiben. Die gänzliche Verwandlung einer grösseren Menge des Carotins würde lange Zeit erfordert haben, und wäre sie wirklich scheinbar vollständig gelungen, wo war die Bürgschaft, dass der zu analysirende Körper seiner ganzen Masse nach das Endstadium der Umwandlung erreicht hatte? Die Farblosigkeit allein kann nur ein unsicherer Anhaltspunkt sein; Krystallisation aber war auf keine Weise für das verwandelte Carotin herbeizuführen. Die auf dem Uhrgläschen aus dem Rothen in das Farblose übergegangenen Würfel waren nur noch Afterkrystalle. Dies gebleichte Carotin ist wunderbarer Weise nun sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Benzin, aber leicht löslich in Aether und Alkohol geworden. Aus allen diesen Lösungen scheidet es sich immer amorph aus. In der Nähe seines Schmelzpunktes nimmt es wieder die Farbe des geschmolzenen Carotins an.

Ob das Carotin diese Veränderung auch im Dunkeln erleidet, vermag ich noch nicht zu entscheiden; in zerstreutem Tageslichte sah ich jedoch diesen Prozess, wenn auch langsamer, vor sich gehen. Eine geringe Menge vom Pro-

fessor Boedeker vor mehreren Jahren dargestelltes und nach dessen Angabe damals völlig dunkelrothes, obgleich vielleicht nicht vollständig reines Carotin, war, in einem ziemlich dunkeln Schranke aufbewahrt, im Laufe der Zeit hellgelb geworden und verhielt sich gegen Auflösungsmittel wie das in der Sonne gebleichte. Jedenfalls glaube ich die Angabe Wackenroders, dass die Entfärbung des mit fettigen Theilen verunreinigten Carotins durch den zersetzenden Einfluss des ranzig werdenden Fettes bedingt, das reine Carotin aber unveränderlich ist, dahin berichtigen zu können, dass vollkommen reines Carotin im Sonnenlichte rasch, im zerstreuten Tageslichte langsamer farblos wird, seinen Veilchengeruch und seine Krystallisirbarkeit verliert und gegen Lösungsmittel, so wie gegen ein später anzuführendes Reagens ein durchaus anderes Verhalten zeigt.

Eine ähnliche Veränderung wie im Lichte erleidet das Carotin auch in höherer Temperatur. 0,1402 Gr. völlig reines, zuletzt mit absolutem Alkohol gewaschenes und bei 90° getrocknetes Carotin verloren, obgleich ihre Farbe beträchtlich heller wurde, nichts von ihrem Gewichte, als sie nach einander je eine Stunde einer Temperatur von 100, 110, 120, 125 Graden ausgesetzt wurden. Anhaltend auf 150° erwärmt, nahm aber das Gewicht allmählig um 14 mgr., also um 10% ab. Der Geruch war verschwunden und die Farbe schmutzig braunroth geworden. Gegen Lösungsmittel verhielt sich dies Umwandlungsproduct ähnlich wie das durch Sonnenlicht gebleichte und schied sich aus seinen Lösungen amorph und mit gelber Farbe aus. Eine von dieser veränderten Substanz ausgeführte Analyse ergab den Wasserstoffgehalt geringer, als ihn die später anzuführenden Analysen des reinen unveränderten Carotins herausstellen. Da die gefundenen Werthe indess keine einfachen Beziehungen zur Formel des Carotins erkennen liessen, ich ausserdem der Analyse, da sie nur mit 0,11 Gr. Substanz ausgeführt werden konnte, kein besonderes Vertrauen schenke, so unterlasse ich es, die Resultate derselben hier mitzutheilen. Ich vermuthe übrigens, dass eine chemische Zersetzung bei

dieser Umwandlung stattfindet und zwar entweder in der Weise, dass ein flüchtiger Kohlenwasserstoff austritt, oder dass einfach Wasser ausgeschieden wird, dass also ein Kohlenwasserstoff zurückbleibt, etwa $C^{36}$ $H^{28}$. In diesem Falle müsste aber der Gewichtsverlust nur 7,03% betragen. Auch sprechen gegen die letztere Ansicht die Zahlen meiner Analyse, sowie der Umstand, dass ich niemals beim Erhitzen von Carotin im Glasröhrchen einen Anflug von Wasser bemerkt habe. Ob dies durch Hitze hervorgebrachte Verwandlungsproduct identisch ist mit dem im Lichte entstehenden, kann ich noch nicht entscheiden, aber ich vermuthe es.

Das geschmolzene Carotin verhält sich genau wie das anhaltend auf 150° erhitzte.

Der Schmelzpunkt des Carotins wurde in Uebereinstimmung mit Zeise's Angabe zu 167°,8 gefunden. Es war

$$N\,(T-t)\ 0{,}000154 = 160\,(165-52)\ 0{,}000154.$$

Bei 126° tritt aber schon ein Erweichen ein.

Bei der Schmelztemperatur bildet das Carotin ein dickes, dunkelrothes Liquidum. Erst bei stärkerem Erhitzen wird es dünnflüssig, bildet auf 250° erhitzt nach dem Erkalten eine weiche, gelbrothe Masse, durchaus ähnlich dem Producte, in welches bei dieser Temperatur die farblose, blättrig krystallisirende Substanz übergeht und verkohlt in etwas höherer Temperatur, ähnlich wie diese, unter Entwicklung brenzlich riechender Dämpfe, die sich zum Theil im kälteren Ende des Röhrchens zu farblosen Tropfen condensiren.

Das nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltene Carotin liess bei der Untersuchung mittelst Loupe und Mikroskop keine Spur eines beigemengten, fremdartigen Körpers erkennen. Nichts desto weniger krystallisirte ich es noch einige Male um, um für die vorzunehmenden Analysen ein völlig zuverlässiges Präparat zu haben. Das Carotin wurde zu diesem Ende wieder in Schwefelkohlenstoff gelöst und filtrirt. Bei der Filtration dieser Lösungen machte ich nun die eigenthümliche Beobachtung, dass, wenn die Lösung anfing langsamer durch das Filtrum zu gehen, eine grössere Menge von Flüssigkeit also während längerer Zeit der Ver-

dunstung auf dem Filter ausgesetzt war, alsdann eine schneeweisse, aus concentrisch gruppirten feinen Nadeln bestehende Efflorescenz auf den Rändern des Filtrums in reichlichem Maasse entstand. Da ich bei der weissen Substanz der Möhren ein ähnliches Effloresciren aus ihren Lösungen in Schwefelkohlenstoff bemerkt hatte, so war ich anfangs geneigt, diese weisse Krystallisation auf Rechnung dieses Körpers zu setzen, welcher vom Carotin trotz alles Waschens vielleicht doch noch nicht völlig getrennt sei. Ich brachte das gesammte Carotin nach dem Umkrystallisiren also nochmals in den Plantamour'schen Trichter und wusch anhaltend mit kochendem, absoluten Alkohol. Es war nicht denkbar, dass nach diesem langen Auswaschen von der weissen Substanz, die so leicht in heissem Alkohol löslich ist, auch nur ein Atom beim Carotin zurückbleiben könne. Trotzdem bildeten sich nach abermaligem Auflösen und Filtriren die nämlichen Efflorescenzen in eben so reichlicher Menge. Ich fand jetzt, dass diese weissen Bildungen bei jeder Berührung blutroth wurden; ein einmaliges Anhauchen genügte, um die auf dem ganzen Filterrande befindliche schneeweisse Krystallisation in eine dunkelrothe zu verwandeln. Diese Verwandlung war stets von einem vorübergehenden Flüssigwerden begleitet. Es lag nahe, der durch die Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs bedingten Kälteerzeugung eine wesentliche Rolle bei diesem interessanten Farbenspiel zuzuweisen. Da die weisse Efflorescenz bei jeder Berührung erst flüssig wurde und erst hinterher wieder erstarrte, so war nicht anzunehmen, dass Weiss etwa die Farbe des trocknen Carotins in niederer Temperatur sei. Trocknes Carotin, in einer Kältemischung auf — 10° erkältet, behielt seine Farbe.

Eine schwache Auflösung des Carotins in Schwefelkohlenstoff in die Kältemischung gebracht, wurde bedeutend heller und trübe von einer weissen Ausscheidung.

Eine concentrirte Lösung auf einem Uhrgläschen auf die Kältemischung gesetzt, verwandelte sich zum grössten Theil in eine weisse Masse, die bei jeder Berührung oder beim

Herausnehmen des Schälchens aus der Kältemischung zerfloss, wieder in die Kältemischung gebracht sofort blutroth erstarrte und wieder weiss wurde, sobald genügende Erkältung eingetreten war.

Eine Lösung des Carotins in Benzin verhielt sich ähnlich, nur sah die erstarrte Masse nicht weiss, sondern etwas gelblich aus.

Es war aus diesen Versuchen zu schliessen, dass das Carotin entweder in niederer Temperatur mit seinen Lösungsmitteln Schwefelkohlenstoff und Benzin krystallisirende farblose Verbindungen eingeht, die bei der geringsten Erwärmung zerfallen und sich in Auflösungen des Carotins verwandeln, oder aber, da der angewandte Schwefelkohlenstoff so wenig wie das Benzin völlig entwässert waren, dass das Carotin, ähnlich wie das Chlor, die schweflige Säure u. s. w. bei 0° oder unter 0° ein krystallisirbares Hydrat bildet. Um diese Frage zu entscheiden, suchte ich eine grössere Menge der Verbindung zu erhalten. Ich hatte das ursprüngliche Möhrensaftcoagulum nach dem Abgiessen des letzten zur Extraction angewandten Schwefelkohlenstoffs in einem Kolben wohl verkorkt bei Seite gestellt. Dasselbe war noch feucht von Schwefelkohlenstoff und ertheilte diesem noch immer eine hellrothe Färbung. Diese ganze Masse wurde offen an der Luft flach ausgebreitet. Schon nach kurzer Zeit war die ganze Fläche wie mit einem weissen Schimmelpilz überzogen. Derselbe erhob sich an einigen Stellen bis zu der Höhe eines halben Zolls. Ich brachte nun mit Hülfe eines kleinen Messers so viel als möglich davon auf ein Uhrschälchen. Die mit dem Messer unmittelbar in Berührung befindlichen Partieen zerflossen natürlich auf demselben, die grössere Hälfte aber gelangte noch im weissen Zustande auf das Glas und zerfloss hier. Es befanden sich jetzt auf dem Uhrgläschen eine wasserhelle Flüssigkeit, die in der That nur Wasser war, und darin suspendirt dunkelrothe Massen von Carotin, zu gleicher Zeit aber auch einzelne gelbe Partieen.

Die weisse Efflorescenz ist also eine Verbindung des Carotins mit Wasser, ein Hydrat. Der Umstand, dass das Carotin in Wasser völlig unlöslich ist, giebt dieser Erklärung der beschriebenen optischen Erscheinungen allerdings etwas Auffallendes. Sie steht aber nicht ohne Analogon da. Das Cholesterin, vollkommen unlöslich in Wasser, scheidet sich aus seiner Lösung in Aetherweingeist in Prismen ab, welche zwei Aequivalente Krystallwasser enthalten. Versuche, die ich mit vollkommen trocknem Schwefelkohlenstoff anstellte, bestätigten ausserdem dieselbe. Der Schwefelkohlenstoff hält das Wasser ungemein hartnäckig zurück. Erst nach drei- bis viermal wiederholtem Schütteln mit seinem halben Volumen geschmolzenen Chlorcalciums und eben so häufiger Destillation erhielt ich einen Schwefelkohlenstoff, aus dem kein Carotinhydrat mehr efflorescirte. Von einer quantitativen Untersuchung dieser eigenthümlichen Verbindung musste ich abstehen, obgleich, wenn grössere Mengen des Carotins zu Gebote gestanden hätten, eine annäherende Bestimmung des Wassergehalts wohl auszuführen gewesen wäre.

Ich erwähnte, dass auf dem Uhrgläschen neben dunkelrothen Partieen, die nach sorgfältigem Aussuchen und Lösen in Benzin beim Verdunsten die charakteristischen rubinrothen Carotinwürfel lieferten, sich auch etwas von einem hellgelben Körper befand. Dieser gelbe Körper bildete sich in grösserer Menge, wenn die aus vollkommen reiner Carotinlösung auf den Filterrändern entstandenen Efflorescenzen allmählig die Lufttemperatur annahmen. Befindet sich kein Schwefelkohlenstoff mehr auf dem Filter, so werden die weissen Krystallisationen, wenn sie unberührt bleiben, allmählig roth, ohne ihre äussere Form zu ändern. Nach einiger Zeit kann man sie abnehmen, ohne ein Flüssigwerden befürchten zu müssen. Man bemerkt nun, dass sich die anfangs sämmtlich rothen Gebilde zum Theil in eine hellgelbe Masse verwandelt haben. Was roth geblieben, ist unverändertes, krystallisirbares Carotin. Der gelbe Körper ist amorph und schwerlöslich in Schwefelkohlenstoff gewordenes Carotin. Er verhält sich also dem im Lichte und

dem bei 150° veränderten Carotin ähnlich und unterscheidet sich im Aeusseren von beiden nur durch die schwefelgelbe Farbe. Ich halte ihn übrigens nicht mit jenen beiden Umwandlungsproducten für identisch, wenigstens nicht mit dem letzteren. Die Art seiner Entstehung schliesst den Gedanken an eine stattgefundene Zersetzung des Carotins eigentlich aus. Ich glaube, dass hier nur die Fragen aufgeworfen werden können: „ist er Carotin in amorpher Modification, oder ist er ein beständigeres Hydrat des Carotins"? Das Letztere glaube ich verneinen zu müssen. Zwar reichte zu einer Analyse die Menge der Substanz nicht hin, aber sie liess niemals beim Erhitzen im Glasröhrchen einen Wassergehalt erkennen. Der Körper verhielt sich beim Erhitzen genau wie Carotin; er erweichte bei 125° und nahm die dunkelrothe Farbe des Carotins an, und zerfloss bei 168°. — Ausser dem weissen, nur in sehr niedrigerer Temperatur bestehenden Hydrate scheint übrigens doch noch ein anderes, weniger unbeständiges zu existiren. Wenn man eine wenig concentrirte Lösung von Carotin in Schwefelkohlenstoff mit viel absolutem Alkohol versetzt, so viel, dass die anfangs entstehende Trübung durch weiteren Zusatz wenigstens beim Erwärmen verschwindet, und überlässt diese Lösung in einem offenen Becherglase längere Zeit der Ruhe und der freiwilligen Verdunstung, so setzen sich am Boden des Gefässes octaedrische, zu regelmässigen Kreuzen gruppirte Carotinkrystalle ab, ganz so, wie sie, aber von mikroskopischer Kleinheit beim raschen Verdunsten einer alkoholischen Carotinlösung auf einem Glasplättchen erhalten werden. In der Flüssigkeit aber schwimmen gleichzeitig farblose, äusserst dünne und desshalb irisirende, bis zu 4 Linien lange, rhombische Blättchen, die beim Herausfischen nach einiger Zeit roth werden, und, rasch in Benzin gelöst, auf einem Uhrgläschen in dieser Lösung der Verdunstung überlassen, farblose, ungewöhnlich scharf ausgebildete, sechsseitige rhombische Prismen geben. Den Wassergehalt dieser rhombischen Krystalle konnte ich, da alles, was ich davon besass, kein Fünftel Milligramm war, nicht constatiren,

aber ich halte ihn für wahrscheinlich. Jedenfalls enthalten die Krystalle aber unverändertes Carotin; sie geben nämlich mit concentrirter Schwefelsäure die weiter unten zu besprechende, ausserordentlich empfindliche und charakteristische Reaction. Diese Reaction tritt aber schon nach einigen Tagen nicht mehr ein; sie haben sich alsdann durch den Einfluss des Lichts in der bekannten Weise verändert.

Ich habe mit dem unveränderten, für diesen Zweck eigens im Dunkeln aufbewahrten Carotin zwei Elementaranalysen angestellt. Da die gefundenen Zahlen recht gut untereinander übereinstimmten und die daraus sich berechnende Formel vortrefflich gewisse Beziehungen erkennen liess zwischen dem Carotin und der oben beschriebenen weissen Substanz, auf die ich durch die Untersuchung der letzteren geführt war, so begnügte ich mich damit, um den Rest des Carotins zu weiteren Versuchen anwenden zu können.

1) 0,198 Gr. Carotin gaben 0,611 $C^2\ O^4$ = 0,1666 Gr. C und 0,1747 Gr. $H^2\ O^2$ = 0,0194 Gr. H.
2) 0,213 Gr. gaben 0,6556 Gr. $C^2\ O^4$ = 0,1788 Gr. C und 0,1872 Gr. $H^2\ O^2$ = 0,0208 H.

Es berechnet sich hieraus für das Carotin die Formel $C^{36}\ H^{24}\ O^2$.

| Berechnet: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| | | I | II |
| C 216 = | 84,37 | 84,14 | 83,98 |
| H 24 = | 9,37 | 9,80 | 9,77 |
| O 16 = | 6,26 | — | — |

Diese Zahlen widersprechen geradezu den Angaben Zeise's, welcher aus seinen nicht weiter mitgetheilten Analysen folgert, dass das Carotin die Zusammensetzung des Terpenthinöls habe, also ein Kohlenwasserstoff sei, dem als einfachster Ausdruck die gewiss sehr unwahrscheinliche Formel $C^5H^4$ beigelegt werden könne.

Die von mir aufgestellte Formel kann und soll vor der Hand nichts weiter sein als ein Ausdruck für das relative Gewichtsverhältniss, nach welchem die drei Elemente zum

Carotin zusammengetreten sind. Von einer Aequivalentsbestimmung konnte beim Carotin so wenig wie bei dem weissen Körper, wenigstens vorläufig, die Rede sein. Ich möchte aber dennoch einige Umstände hervorheben, die der Formel $C^{36}\,H^{24}\,O^2$ vielleicht eine grössere Bedeutung geben. Sie stellt das Carotin neben die es in den Möhren begleitende weisse Substanz, deren einfachster Ausdruck $C^{36}H^{30}O^2$ ist. Das Carotin würde demnach durch einfachen Austritt von 6 Aequival. H aus dieser entstehen können. Ich habe bei der Beschreibung der dreifach gebromten weissen Substanz bereits angeführt, dass weingeistige Kalilösung derselben das Brom entzieht und ein Körper resultirt, der sich in Schwefelkohlenstoff ganz wie das Carotin mit hochrother Farbe löst. Ob dieser Körper wirklich Carotin ist, ob also die successive Behandlung der weissen Substanz mit Brom und mit Kalihydrat in der That eine künstliche Imitation von Processen ist, die in der Mohrrübenwurzel verlaufen, scheint mir zwar wahrscheinlich, aber es reichen die Gründe, mit denen ich gegenwärtig meine Ansicht unterstützen kann, für eine objective Ueberzeugung noch nicht hin.

Die Entstehung des Carotins aus dem weissen Körper würde nach folgenden Gleichungen stattfinden:

$$\underbrace{C^{36}\,H^{30}\,O^2}_{\text{Weisse Subst.}} + 6\,Br = C^{36}\,H^{27}\,Br^3\,O^2 + 3\,H\,Br$$

$$C^{36}\,H^{37}\,Br^3\,O^2 + 3\,K\,H\,O^2 = \underbrace{C^{36}\,H^{24}\,O^2}_{\text{Carotin}} + 3\,K\,Br + 6\,H\,O$$

Als wesentlichstes Glied in der Beweisführung fehlt noch die Ermittelung der quantitativen Zusammensetzung des aus dem Bromsubstitutionsproducte dargestellten weissen Körpers. Für meine Ansicht möchte ich folgende Punkte geltend machen.

Die entbromte weisse Substanz löst sich mit der charakteristischen dunkelrothen Farbe des Carotins in Schwefelkohlenstoff. Ich konnte sie aus dieser Lösung bis jetzt zwar nur amorph erhalten, aber reines Carotin scheint nach dem Kochen mit alkoholischer Lösung von Kalihydrat ebenfalls

seine Krystallisirbarkeit verloren zu haben, wenigstens gelang es mir nicht, so behandeltes Carotin wieder in Krystalle überzuführen.

In seinem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure weicht es von dem krystallisirten Carotin ab, aber es verhält sich in dieser Beziehung genau wie die oben besprochene gelbe Modification des Carotins.

Es ist bekannt, dass die rothe Varietät der cultivirten Mohrrübenwurzel in den ersteren Stadien ihrer Entwicklung weiss ist und allmählig durch Gelb in Roth übergeht. Es scheint mir gar nicht unwahrscheinlich, dass sie im jüngeren Zustande nur den weissen Körper von der Zusammensetzung $C^{36} H^{30} O^2$ enthält, welcher dann durch einen einfachen Oxydationsprocess, bewirkt etwa durch den vielen im status nascens befindlichen Sauerstoff, der bei der Bildung des Zuckers aus Kohlensäure und Wasser frei werden muss, in Carotin = $C^{36} H^{24} O^2$ übergeht. Dieser Annahme können einige Einwürfe gemacht werden, deren Anführung ich nicht unterlassen will.

Es gelang mir auf keine Weise, den weissen Körper durch directe Oxydation — ich habe sein indifferentes Verhalten gegen eine Menge von Oxydationsmitteln früher angeführt — in Carotin überzuführen, so wenig wie ich durch reducirende Einflüsse, durch Behandlung mit schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff, Wasserstoff im status nascens u. s. w. eine Verwandlung des Carotins in die weisse Substanz bewerkstelligen konnte. So beweisend nun aber auch das Gelingen eines dieser Processe gewesen wäre, so wenig beweist das Gegentheil. Wenn bislang auch in manchen Fällen die Imitation des Chemismus in den Organismen gelungen ist, so wird doch Niemand behaupten wollen, dass die heutige Chemie auch nur annähernd die Bedingungen kennt, von denen die Abwicklung der chemischen Processe in den Pflanzen und Thieren abhängt.

Ein anderer gewichtigerer Einwand wäre der, dass es Varietäten der cultivirten Mohrrübe giebt, welche, wie die Wurzel der wildwachsenden, niemals roth werden. Wenn

es gelingt in den weissen Varietäten, so wie in der wildwachsenden Wurzel die Existenz des weissen Körpers darzuthun — ich hoffe in der nächsten Zeit diese Frage erledigen zu können — so würde dies allerdings meiner Hypothese einen harten Stoss geben. Aber auch diesem Einwurfe könnte man einen Gegeneinwand machen. Die meisten Varietäten enthalten bekanntermassen weit weniger Zucker als die rothen. Sollten jenen somit nicht die Bedingungen abgehen, welche vielleicht erforderlich sind, um die Ueberführung der weissen Substanz in Carotin zu ermöglichen? Vorläufig glaube ich, dass wie das Carotin, so auch das Hydrocarotin — wie ich, wegen der angeführten Beziehungen zwischen beiden, nun die weisse Substanz nennen will — wenigstens in der wilden Wurzel der Daucus Carota nicht existirt.

Die Wackenroder'sche Beobachtung, dass nur frische Möhren Carotin liefern (sie ist wohl nicht streng richtig, denn ich habe das zu meinen Versuchen benutzte Carotin um Ostern, also ein halbes Jahr nach der Ernte dargestellt), findet ohne Zweifel ihre einfache Erklärung darin, dass das Carotin in denselben unter dem Einflusse des Lichts und vielleicht der Luft in der beschriebenen Weise verändert, vielleicht in amorphes Carotin übergeführt wird. —

Es bleibt mir jetzt noch die Anführung einiger Beobachtungen über das chemische Verhalten des Carotins übrig. Die Lösungen des Carotins werden durch alkoholische Auflösungen verschiedener Metallsalze nicht gefällt; Eisenchlorid ertheilt der weingeistigen Lösung eine bei auffallendem Lichte grünlich erscheinende dunklere Färbung. Die Alkalien führen weder in wässriger, noch in alkoholischer Lösung eine Zersetzung herbei. Schwefelwasserstoff ist im trocknen wie im feuchten Zustande ohne Wirkung, ebenso Schwefelammonium in weingeistiger Lösung. Verdünnte und concentrirte Mineralsäuren, mit Ausnahme der concentrirten Schwefelsäure und der rauchenden Salpetersäure, verändern das Carotin nicht; auch trocknes Salzsäuregas wirkt nicht darauf.

Rauchende Salpetersäure löst das Carotin schon in der Kälte mit gelbrother Farbe. Aus der Lösung fällt Wasser einen citronengelben Körper, der sich in absolutem Alkohol und Aether schwierig, in Schwefelkohlenstoff gar nicht löst und sich als ein Nitrosubstitutionsproduct zu erkennen giebt.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Carotin sofort prachtvoll purpurblau und löst es in der Kälte langsam, bei gelindem Erwärmen schneller mit derselben Farbe. Dieses ausgezeichnete Verhalten bietet ein Mittel dar, zu entscheiden, ob das Carotin in den Hydraten und in der amorphen Modification wenigstens seine Fundamentaleigenschaften bewahrt hat. Die Hydrate, sowohl das in Lösungen entstehende beständigere, als das nur in niederer Temperatur bestehende, geben die Reaction. Die gelbe Modification dagegen, so wie das im Lichte veränderte und das längere Zeit auf 150° erwärmte oder geschmolzene Carotin, färben sich beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure schwarzbraun und lösen sich mit umbrabrauner Farbe.

Die tiefblaue Lösung des Carotins in Schwefelsäure wird in dem Maasse, als sie Wasser aus der Luft anzieht, allmählig missfarbig und heller. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser verschwindet die blaue Farbe, und es scheiden sich dunkelgrüne Flocken aus, die unverändertes Carotin sind. Sie färben sich mit concentrirter Schwefelsäure wiederum blau und lösen sich mit der charakteristischen dunkelrothen Farbe in Schwefelkohlenstoff. Die einzige Veränderung, welche das Carotin durch die Schwefelsäure erleidet, ist die, dass es, ähnlich wie das Hydrocarotin, amorph und in dieser amorphen Form leichter, als das krystallisirte Carotin durch den Einfluss des Lichts verändert wird. Schon nach einigen Stunden wird es von concentrirter Schwefelsäure nicht mehr blau, sondern nur braun gefärbt.

Schweflige Säure, mit in Wasser vertheiltem Carotin zusammentreffend, übt keine andere Wirkung darauf aus, als dass es die rothe Farbe desselben, und zwar sehr langsam — in eine kaffeebraune umkehrt. Erwärmte Kalilauge regenerirt die rothe Farbe.

Trockne schweflige Säure dagegen färbt das Carotin sogleich dunkelindigblau. Ein gewogenes Quantum des Carotins, in einem Porzellanschiffchen mehrere Stunden mit trockner schwefliger Säure behandelt, hatte keine Gewichtsveränderung erfahren. Der Körper ist, trotz der blauen Farbe, völlig unverändertes Carotin, denn er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit purpurblauer Farbe, in Schwefelkohlenstoff und Benzin mit rother Farbe und kann aus seiner Lösung in Benzin wieder in rothen Würfeln krystallisirt erhalten werden. Er ist ausserdem völlig schwefelfrei und nimmt bei 125° die rothe Farbe des Carotins an. Verdünnte Mineralsäuren lassen die blaue Farbe ungeändert; durch Erwärmen mit wässriger Kalilauge geht aber die blaue Farbe wieder in die rothe über. Chlor wirkt darauf ganz wie auf das unveränderte Carotin, es entsteht ein farbloses Substitutionsproduct.

Was das Verhalten der Halogene gegen das Carotin anbetrifft, so erzeugen sie alle, auch im trocknen Zustande, Substitutionsproducte, von denen ich bis jetzt aber nur das Product der Einwirkung des trocknen Chlorgases *) einer quantitativen Prüfung unterworfen habe.

0,145 Gr. des Carotins, anhaltend mit trocknem Chlor behandelt, wogen nach sorgfältigem Trocknen 0,226 Gr.

Es hatte also eine Gewichtszunahme von 55,86 % stattgefunden. Der Eintritt von 4 Aequival. Chlor für Wasserstoff würde das Gewicht um 54 % vermehrt haben. Das Carotin hatte bei dieser Behandlung eine weissgelbe Farbe angenommen und löste sich jetzt zum grössten Theile leicht in kochendem Alkohol. Wasser fällte aus der alkoholischen Lösung ein weisses Pulver, das sich leicht in Aether, Benzin und Schwefelkohlenstoff löst, bei 100° dunkelroth und weich wird und bei 120° schmilzt.

0,153 Gr. lieferten 0,2291 Ag Cl = 0,0567 Gr. Cl = 37,06 %.

Die Formel $C^{36} H^{20} Cl^4 O^2$ verlangt 36,04 %.

---

*) Zeise giebt an, trocknes Chlor sei ohne Einwirkung auf Carotin. Annal. d. Chem. u. Pharm. v. Wöhler u. Liebig LXII. 380.

Ein geringer Theil des mit Chlor behandelten Carotins hatte sich in Alkohol nicht gelöst. Er wurde in Schwefelkohlenstoff aufgenommen, welcher beim Verdunsten ein orangefarbnes Pulver gab, das ebenfalls, aber wahrscheinlich weniger Chlor enthielt, erst bei 115° erweichte und bei 150° zähflüssig wurde. Es war offenbar ein niederes Substitutionsproduct, da es hinsichtlich seiner Löslichkeit in Alkohol in der Mitte stand zwischen dem Quadrichlorcarotin und dem Carotin und ebenso in Betreff seines Schmelzpunktes.

Durch den Eintritt von Chlor in den Atomencomplex des Carotins und Hydrocarotins werden augenscheinlich die Schmelzpunkte herabgedrückt; Jod scheint ihn noch mehr zu erniedrigen. Das Tribromhydrocarotin war nicht schmelzbar.

---

Ich beende hiermit die Besprechung der aus meiner Untersuchung hervorgehenden Resultate. Des besseren Ueberblicks wegen will ich zum Schluss die hauptsächlichsten derselben ganz kurz zusammenstellen.

Die Wurzel der cultivirten rothen Varietät der Daucus Carota enthält zwei ihr eigenthümliche krystallisirbare Bestandtheile, das im tesseralen Systeme krystallisirende rothe Carotin, von dem bislang eigentlich wenig mehr als der Name bekannt war, und das rhombisch krystallisirende farblose, bis jetzt noch unbekannte Hydrocarotin. Dem ersteren kömmt die Formel $C^{36}H^{24}O^2$ — und nicht die von Zeise aufgestellte $C^5H^4$ — dem letzteren die Formel $C^{36}H^{30}O^2$ zu.

Es ist mehr als wahrscheinlich, dass das Carotin ein Oxydationsproduct des Hydrocarotins ist, und dass die künstliche Verwandlung des letzteren in Carotin durch Behandlung des Tribromhydrocarotins mit alkoholischer Kalilösung gelingt.

Das Hydrocarotin existirt in einer krystallisirbaren und einer amorphen Modification. Von seinen Derivaten

wurden als bestimmt charakterisirte Verbindungen aufgestellt und auf ihre Elementarzusammensetzung untersucht: das Tetrachlorhydrocarotin, das Tribromhydrocarotin und das Monojodhydrocarotin. Das Hydrocarotin und seine Derivate bilden krystallisirbare, aber nur in niederer Temperatur bestehende Hydrate.

Das Carotin existirt ebenfalls mindestens in zwei Modificationen. Von besonderem Interesse sind die Verbindungen, die dasselbe mit Wasser eingeht, sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und schweflige Säure und sein Verhalten gegen das Licht, namentlich wegen der eigenthümlichen optischen Erscheinungen, die sich in allen diesen Fällen darbieten. Von den Derivaten des Carotins wurde nur das Tetrachlorcarotin untersucht.

Für beide Körper, besonders aber für das Carotin sind noch eine Menge Fragen zu beantworten. Ich habe dieselben zum Theil in der Abhandlung an den betreffenden Stellen angeregt und will hier nur noch erwähnen, dass es eine meiner nächsten Arbeiten sein soll, auch den Samen der Daucus Carota einer chemischen Prüfung zu unterwerfen.